

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-357848

(43)Date of publication of application : 26.12.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-176243

(22)Date of filing : 13.06.2000

(71)Applicant : SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD

(72)Inventor : KOISHIKAWA YOSHIMASA

HARA KENJI

TAKATSUKA YUICHI

HIRONAKA KENSUKE

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a drop in input/output characteristics due to charge/ discharge cycles at high temperature.

SOLUTION: Amorphous carbon is used as a negative electrode active material, and spinel lithium manganate represented by the formula, $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.2$), or different element substituted spinel lithium manganate prepared by substituting a transition metal element other than Mn for part of Mn of the spinel lithium manganate is used as a positive electrode active material. In the lithium secondary battery having a capacity of 5 Ah or more, the variation range of the valency ($1+x$) of lithium attendant on charge/discharge cycles is specified 0.15-0.85.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-357848
(P2001-357848A)

(43)公開日 平成13年12月26日(2001.12.26)

| (51)IntCl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード*(参考) |
|-------------------------|------|--------------|-------------|
| H 0 1 M 4/58 | | H 0 1 M 4/58 | 5 H 0 2 9 |
| 4/02 | | 4/02 | C 5 H 0 5 0 |
| 10/40 | | 10/40 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-176243(P2000-176243)

(22)出願日 平成12年6月13日(2000.6.13)

(71)出願人 000001203

新神戸電機株式会社

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

(72)発明者 小石川 佳正

東京都中央区日本橋本町二丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

(72)発明者 原 賢二

東京都中央区日本橋本町二丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

(74)代理人 100104721

弁理士 五十嵐 俊明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 高温での充放電サイクルによる入出力特性の低下を改善する。

【解決手段】 非晶質炭素を負極活物質に用い、化学式 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ で表されるスピネル系マンガ
ン酸リチウム ($0 \leq x \leq 0.2$) 又はこのスピネル系マ
ンガン酸リチウムのMnの一部をMn以外の遷移金属元
素で置換した異種元素置換スピネル系マンガ
ン酸リチウムを正極活物質に用いた、電池容量2.5Ah以上のリ
チウム二次電池で、充放電に伴うLiの価数 $(1+x)$
の変化範囲を0.15以上0.85以下とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非晶質炭素を負極活物質に用い、化学式 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ で表されるスピネル系マンガ
ン酸リチウム又はこのスピネル系マンガ
ン酸リチウムのMnの一部をMn以外の遷移金属元素で置換した異種元
素置換スピネル系マンガ
ン酸リチウムを正極活物質に用
いた、電池容量2.5Ah以上のリチウム二次電池にお
いて、放電時に正極へのリチウム挿入量が負極の不可逆
容量分に相当するリチウム量を越えて挿入されないよう
に制限され、かつ、充電時に前記正極からのリチウム離
脱量が所定量を越えて離脱しないように制限されたこと
を特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 非晶質炭素を負極活物質に用い、化学式 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ で表されるスピネル系マンガ
ン酸リチウム又はこのスピネル系マンガ
ン酸リチウムのMnの一部をMn以外の遷移金属元素で置換した異種元
素置換スピネル系マンガ
ン酸リチウムを正極活物質に用
いた、電池容量2.5Ah以上のリチウム二次電池にお
いて、充放電に伴う前記Liの価数(1+x)の変化範
囲が0.15以上0.85以下であることを特徴とする
リチウム二次電池。

【請求項3】 前記化学式のxの範囲が0以上0.2以
下であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載
のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記遷移金属元素がAl、Co、Cr、
Mg、Ni又はFeのいずれか1種であることを特徴と
する請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載のリチ
ウム二次電池。

【請求項5】 前記遷移金属元素をM、価数をyとし
て、前記異種元素置換スピネル系マンガ
ン酸リチウムが化学式 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}MyO_4$ で表されると
きに、前記価数yが0.2以下であることを特徴とする
請求項4に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム二次電池に
係り、特に、非晶質炭素を負極活物質に用い、スピネル
系マンガ
ン酸リチウム又は異種元素置換スピネル系マン
ガ
ン酸リチウムを正極活物質に用いた、電池容量2.5
Ah以上のリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、再充電可能な二次電池の分野で
は、鉛電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水
素電池等の水溶液系電池が主流であった。しかしなが
ら、地球温暖化や枯渇燃料の問題から電気自動車や駆動
の一部を電気モーターで補助するハイブリッド自動車が
着目され、その電源に用いられる電池には、より高容量
で高出力な電池が求められるようになってきた。このよ
うな要求に合致する電源として、高電圧を有する非水溶
液系のリチウム二次電池が注目されている。

【0003】リチウム二次電池の負極材には一般的には
炭素材が用いられており、この炭素材は、天然黒鉛や鱗
片状、塊状等の人造黒鉛、メソフェーズピッチ系黒鉛等
の黒鉛系材料とフルフリルアルコール等のフラン樹脂等
を焼成した非晶質炭素材料が用いられている。黒鉛系材
料は、不可逆容量が小さく電圧特性も平坦であり高容量
であることが特徴であるが、サイクル特性が劣る、とい
う問題がある。また、合成樹脂を焼成した非晶質炭素材
料は、黒鉛の理論容量値以上の容量が得られサイクル特
性にも優れるという特徴を持つが、不可逆容量が大きく
電池での高容量化が難しい、という欠点がある。

【0004】一方、リチウム二次電池の正極材にはリチ
ウム遷移金属酸化物が用いられており、中でも容量やサ
イクル特性等のバランスからコバルト酸リチウム用いら
れているが、原料であるコバルトの資源量が少なくコス
ト高ともなることから、電気自動車用やハイブリッド電
気自動車用電池の正極材として、マンガ
ン酸リチウムが
有望視され開発が進められている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、マンガ
ン酸リチウムを正極材に用いた電池の充放電サイクル寿
命や保存時の寿命は、電気自動車用途を想定した場合に
必ずしも十分とはいえない。特に、ハイブリッド電気自
動車では充放電サイクルによる入出力特性の低下の改善
が課題である。

【0006】これに対し、マンガ
ン酸リチウム結晶中の
マンガ
ン原子の一部をコバルト(Co)やクロム(Cr)等の異種金属で置換することにより、寿命特性を向
上させることが種々提案されており、一応の効果は認め
られているものの、これも十分とはいえない。

【0007】本発明は上記事案に鑑み、充放電サイクル
寿命、特に高温での充放電サイクルによる入出力特性の
低下を改善することができるリチウム二次電池を提供す
ることを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するた
めに、本発明の第1の態様は、非晶質炭素を負極活物質に
用い、化学式 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ で表されるスピ
ネル系マンガ
ン酸リチウム又はこのスピネル系マンガ
ン酸リチウムのMnの一部をMn以外の遷移金属元素で置
換した異種元素置換スピネル系マンガ
ン酸リチウムを正
極活物質に用いた、電池容量2.5Ah以上のリチウム
二次電池において、放電時に正極へのリチウム挿入量が
負極の不可逆容量分に相当するリチウム量を越えて挿入
されないように制限され、かつ、充電時に前記正極から
のリチウム離脱量が所定量を越えて離脱しないように制
限されたことを特徴とする。本発明では、放電時に正極
へのリチウム挿入量が負極の不可逆容量分に相当するリ
チウム量を越えて挿入されないように制限され、かつ、
充電時に正極からのリチウム離脱量が所定量を越えて離

3

脱しないように制限されるので、結晶構造の崩壊や結晶格子体積の変化による電極合剤の欠落、電極反応速度の遅い部分での副反応等に起因する正極の劣化割合の大きい部分が使用されないため、充放電サイクルによる劣化が抑制され、リチウム二次電池の入出力特性の低下を改善することができる。

【0009】また、本発明の第2の態様は、非晶質炭素を負極活物質に用い、化学式 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ で表されるスピネル系マンガ酸リチウム又はこのスピネル系マンガ酸リチウムのMnの一部をMn以外の遷移金属元素で置換した異種元素置換スピネル系マンガ酸リチウムを正極活物質に用いた、電池容量2.5Ah以上のリチウム二次電池において、充放電に伴う前記Liの価数(1+x)の変化範囲が0.15以上0.85以下であることを特徴とする。本発明では、上記化学式において、充電時にLiの価数(1+x)が0.15未満、又は、放電時にLiの価数(1+x)が0.85を超えると、正極の劣化が促進され極端にサイクル特性が低下するので、充放電に伴うLiの価数(1+x)を0.15以上0.85以下の範囲とした。このため本発明によれば、電池容量を極端に低下させることなく、リチウム二次電池の良好なサイクル特性を得ることができる。

【0010】以上の発明において、前記化学式のxの範囲を0以上0.2以下とすれば、電池容量を極端に低下させることなくマンガ溶出量を低減することができるので、負極でのマンガ析出が抑制されリチウム二次電池の長寿命化を図ることができる。また、サイクル特性を改善する上で、前記遷移金属元素を、Mnに近いイオン半径を有するAl、Co、Cr、Mg、Ni又はFeのいずれか1種とすることが好ましい。このとき、これらの遷移金属元素をM、価数をyとして、前記異種元素置換スピネル系マンガ酸リチウムが化学式 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}MyO_4$ で表されるときに、価数yを $0 < y \leq 0.2$ の範囲の低価数とすれば、負極での遷移金属元素Mの析出を抑制することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明をハイブリッド電気自動車に用いられるリチウム二次電池に適用した実施の形態について説明する。

【0012】(負極)負極活物質としての非晶質炭素粉末90重量部に、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を負極活物質に対して10重量部添加し、これに分散溶媒としてN-メチルピロリドンを添加、混練したスラリーを、図1(A)に示すように、厚さ10μmの圧延銅箔21の両面に塗布、その後乾燥、プレスして負極活物質合剤層22を形成し、裁断して厚さ70μmの帯状負極2を得た。

【0013】(正極)正極活物質としてのスピネル系マンガ酸リチウム $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq$

(3)

特開2001-357848

4

0.2)又はこのスピネル系マンガ酸リチウムのMnの一部をAl、Co、Cr、Mg、Ni、Fe等の遷移金属元素Mで置換した異種元素置換スピネル系マンガ酸リチウム $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}MyO_4$ ($0 \leq x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.2$)に、導電剤として正極活物質100重量部に対して10重量部の鱗片状黒鉛と結着剤として5重量部のポリフッ化ビニリデンを添加し、これに分散溶媒としてN-メチルピロリドンを添加、混練してスラリーを作製した。図1(B)に示すように、このスラリーを、厚さ20μmのアルミニウム箔11の両面に塗布、その後乾燥、プレスして所定厚さの正極活物質合剤層12を形成し、裁断して帯状正極1を得た。このとき、正極活物質合剤層12の厚さを35μm以下(正極1の厚さ90μm以下)に調整し、放電時に、上記各化学式のLiの価数(1+x)が0.75~0.85の範囲となるようにした。すなわち、正極容量と負極容量との比を正極活物質合剤層12の厚さにより調整し、100%放電時に、負極の不可逆容量分に相当するリチウム量を越えるリチウム量が正極に挿入されないようにした。

【0014】(電池の作製)図2に示すように、作製した正極1及び負極2を、厚さ25μmのリチウムイオンが通過可能なポリエチレン製セパレータ3を介して横断面渦巻き状に捲回して電極群4を作製した。アルミニウム箔11、銅箔21に接続した正極リード片7及び負極リード片8をそれぞれ外部端子となる、安全弁を内蔵した円盤状電池蓋9、円筒形の有底電池容器5に溶接した後、電極群4を電池容器5内に挿入して、電解液を所定量注入し、電池蓋9を絶縁部材6を介して電池容器5上部でカシメ封口することにより、円筒形リチウム二次電池10を得た。そして、リチウム二次電池10を定電流定電圧で上限電圧と定電圧保持時間とを調整して、上記化学式のLiの価数(1+x)が0.15~0.25となるように充電した。

【0015】電解液には、エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)との混合溶液中に、6フッ化リン酸リチウム($LiPF_6$)を1モル/リットル溶解したものを用いた。このリチウム二次電池10の設計容量は3.5Ahである。

【0016】

【実施例】次に、本実施形態に従って、正極活物質合剤層12の厚さを調整すると共に充電上限電圧及び定電圧時間を調整することにより、上記各化学式において放電時のLiの挿入量及び充電時のLiの離脱量を変更して作製した実施例の電池について説明する。なお、比較のために作製した比較例の電池についても併記する。

【0017】(実施例1)下表1に示すように、実施例1では、正極活物質にスピネル系マンガ酸リチウム $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($x=0.1$)を用い、正極活物質合剤層12の片面の厚さを35μmとした。正極1

50

(4)

特開2001-357848

5

に対する負極2の容量比(−/＋比)は1.3であり、放電により正極1に挿入されるリチウム量は、負極2の不可逆容量分からLiの価数(1+x)=0.75に相当する。また、作製した電池を定電流定電圧でLiの価

6

数(1+x)が0.15に相当するまで充電した。

【0018】

【表1】

| | 正極活物質 | 充電時の (1+x) 値 | 放電時の (1+x) 値 |
|-------|--|-----------------|-----------------|
| 実施例1 | $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (x=0.1) | 0.15 | 0.75 |
| 実施例2 | | 0.15 | 0.80 |
| 実施例3 | | 0.15 | 0.85 |
| 実施例4 | | 0.20 | 0.85 |
| 実施例5 | | 0.25 | 0.85 |
| 実施例6 | | 0.25 | 0.75 |
| 比較例1 | | 0.15 | 0.90 |
| 比較例2 | $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ (x=0) | 0.10 | 0.85 |
| 比較例3 | | 0.10 | 0.90 |
| 実施例7 | | 0.15 | 0.75 |
| 実施例8 | | 0.15 | 0.80 |
| 実施例9 | | 0.15 | 0.85 |
| 実施例10 | | 0.20 | 0.85 |
| 実施例11 | | 0.25 | 0.85 |
| 実施例12 | | 0.25 | 0.75 |
| 比較例4 | | 0.15 | 0.90 |
| 比較例5 | | 0.10 | 0.85 |
| 比較例6 | | 0.10 | 0.90 |

【0019】(実施例2、3)表1に示すように、正極活物質合剤層12の厚さを調整し、正極容量に対する負極の不可逆容量の割合から放電により正極1に挿入されるリチウム量を変化させ、実施例2ではLiの価数(1+x)=0.80、実施例3ではLiの価数(1+x)=0.85とした。なお、正極活物質合剤層12の厚さ以外は、実施例1と同様にリチウム二次電池10を作製した。

【0020】(実施例4、5)表1に示すように、充電上限電圧と定電圧時間とを調整し、充電時のLiの価数(1+x)が、実施例4では0.20、実施例5では0.25となるまで充電した。なお、充電条件以外は、実施例3と同様にリチウム二次電池10を作製した。

【0021】(実施例6)表1に示すように、実施例6では、充電上限電圧と定電圧時間とを調整し、充電時のLiの価数(1+x)が0.25となるまで充電した。なお、充電条件以外は、実施例1と同様にリチウム二次電池10を作製した。

【0022】(比較例1)表1に示すように、比較例1では、正極活物質合剤層12の厚さを調整し、正極容量に対する負極の不可逆容量の割合から、放電により正極1に挿入されるリチウム量を変化させ、Liの価数(1+x)=0.9とした。なお、正極活物質合剤層12の厚さ以外は、実施例1と同様にリチウム二次電池を作製した。

【0023】(比較例2、3)表1に示すように、充電上限電圧と定電圧時間とを調整し、充電時のLiの価数(1+x)が0.10となるまで充電した。また、正極活物質合剤層12の厚さを調整し、正極容量に対する負

極の不可逆容量の割合から、放電により正極1に挿入されるリチウム量を変化させ、比較例2ではLiの価数(1+x)=0.85、比較例3ではLiの価数(1+x)=0.90となるようにした。正極活物質合剤層12の厚さ及び充電条件以外は、実施例1と同様にリチウム二次電池を作製した。

【0024】(実施例7~12)表1に示すように、正極活物質に異種元素置換スピネル系マンガン酸リチウム $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ (x=0)を用い、上記実施例1~6とそれぞれ同様にリチウム二次電池10を作製した。

【0025】(比較例4~6)表1に示すように、正極活物質にスピネル系マンガン酸リチウム $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (x=0.1)を用い、上記比較例1~3とそれぞれ同様にリチウム二次電池を作製した。

【0026】<試験>次に、作製した実施例及び比較例の各電池について、高温サイクル試験を行った。高温サイクル試験では、50°Cの雰囲気にて1時間率(1C)で定電流定電圧充電(各条件のLiの価数(1+x)に相当する充電量を充電)した後、1時間率(1C)で終止電圧2.7V(各条件のLiの価数(1+x)に相当する放電量)まで放電するサイクルを繰り返し、5サイクル毎に出力を測定して電池の初期出力の50%に至ったサイクル数を寿命と判定した。

【0027】下表2に高温サイクル試験の試験結果を示す。

【0028】

【表2】

| | サイクル数 (回) |
|--------|--------------|
| 実施例 1 | 320 |
| 実施例 2 | 310 |
| 実施例 3 | 305 |
| 実施例 4 | 315 |
| 実施例 5 | 325 |
| 実施例 6 | 335 |
| 比較例 1 | 270 |
| 比較例 2 | 260 |
| 比較例 3 | 240 |
| 実施例 7 | 320 |
| 実施例 8 | 320 |
| 実施例 9 | 315 |
| 実施例 10 | 320 |
| 実施例 11 | 330 |
| 実施例 12 | 335 |
| 比較例 4 | 275 |
| 比較例 5 | 260 |
| 比較例 6 | 245 |

【0029】＜評価＞表1及び表2に示すように、スピネル系マンガ酸リチウム $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($x=0.1$)を用い、充電時の Li の価数($1+x$)を0.15以上、放電時の Li の価数($1+x$)を0.85以下とした実施例1～3の電池は、50°Cの高温下において、いずれも300サイクル以上の良好なサイクル特性が認められた。しかしながら、比較例1及び比較例2の電池のように充電時又は放電時いずれか一方の Li の価数($1+x$)が $0.15 \leq (1+x) \leq 0.85$ の範囲外となると、急激にサイクル数が減少した。更に、比較例3の電池のように充電時及び放電時の双方の Li の価数($1+x$)が $0.15 \leq (1+x) \leq 0.85$ の範囲外となると、サイクル数の減少が著しくなった。一方、異種元素置換スピネル系マンガ酸リチウム $Li_{1+x}Mn_{2-x-0.1}Al_{0.1}O_{4.1}$ ($x=0$)を用いた場合も同様の結果となった。

【0030】また、 Li が同一価数のスピネル系マンガ酸リチウムと Mn の一部を低価数($y=0.1$)の Al で置換した異種元素置換スピネル系マンガ酸リチウムとを比較してみると、異種元素置換スピネル系マンガ酸リチウムの方が若干サイクル特性に優れる結果となった。これは、充放電による負極での Mn や Al の析出が抑制された結果と考えられる。

【0031】以上の結果から、スピネル系マンガ酸リチウム $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($x=0.1$)又は異種元素置換スピネル系マンガ酸リチウム $Li_{1+x}Mn_{2-x-0.1}Al_{0.1}O_{4.1}$ ($x=0$)を正極活物質に用いたとき、充放電に伴う Li の価数($1+x$)の範囲を0.15以上0.85以下に制御することによって、大幅にサイクル特性が向上することが分かった。また、放電時のリチウム挿入量及び充電時のリチウム離脱量を制限することによって、充放電サイクルによる劣化が抑制されることも分かった。

【0032】なお、以上の実施例ではスピネル系マンガ酸リチウム $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($x=0.1$)及び異種元素置換スピネル系マンガ酸リチウム $Li_{1+x}Mn_{2-x-0.1}Al_{0.1}O_{4.1}$ ($x=0$)を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池について例示したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、 x の値が0以上0.2以下の化学量論スピネル系マンガ酸リチウム及び非化学量論マンガ酸リチウム(リチウムリッチ)、更に Mn の一部を Co 、 Cr 、 Mg 等の低価数異種元素で置換した異種元素置換マンガ酸リチウムを正極活物質に用いたリチウム二次電池においても同様の効果が確認されている。更に、本実施形態では設計容量が3.5Ahのリチウム二次電池について例示したが、本発明は電池容量が2.5Ah以上のリチウム二次電池に適用可能である。

【0033】また、本実施形態では、正極活物質合剤層12の厚さを調整して正極容量と負極容量との比を調整する例を示したが、負極活物質合剤層22の厚さを調整して正極容量と負極容量との比を調整するようにしてもよい。

【0034】更に、本実施形態では、電解液にエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒中へ6フッ化リン酸リチウムを1モル/リットル溶解したものを示したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、他の材料構成からなる電池においても同等の効果が確認されている。

【0035】すなわち、電解液としては、一般的なりチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に溶解した電解液を用いることが可能であり、また、用いられるリチウム塩や有機溶媒にも特に制限されるものはない。例えば、電解質としては、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB(C_6H_5)$ 、 CH_3SO_3Li 、 CF_3SO_3Li 等やこれらの混合物が用いられる。また、有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等またはこれらの2種類以上の混合溶媒を用いることができる。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、非晶質炭素を負極活物質に用い、化学式 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ で表されるスピネル系マンガ酸リチウム又はこのスピネル系マンガ酸リチウムの Mn の一部を Mn 以外の遷移金属元素で置換した異種元素置換スピネル系マンガ酸リチウムを正極活物質に用いた、電池容量2.5Ah以上のリチウム二次電池において、放電時に正極へのリチウム挿入量が負極の不可逆容量分に相当するリチウム量を越えて挿入されないように制限され、か

つ、充電時に正極からのリチウム離脱量が所定量を越えて離脱しないように制限したので、リチウム二次電池の入出力特性の低下を改善することができる、という効果を得ることができる。また、化学式 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ で表されるスピネル系マンガン酸リチウム又はこのスピネル系マンガン酸リチウムのMnの一部をMn以外の遷移金属元素で置換した異種元素置換スピネル系マンガン酸リチウムの充放電に伴う前記Liの価数 $(1+x)$ の変化範囲を0.15以上0.85以下としたので、放電容量の極端な低下をきたすことなく、大幅にサイクル特性を向上させることができる、という効果

を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 (A) は正極の厚さ方向の断面図であり、(B) は負極の厚さ方向の断面図である。

【図2】 本発明を適用可能な実施形態のリチウム二次電池の縦断面図である。

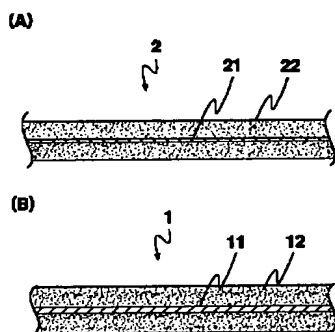
【符号の説明】

1 正極

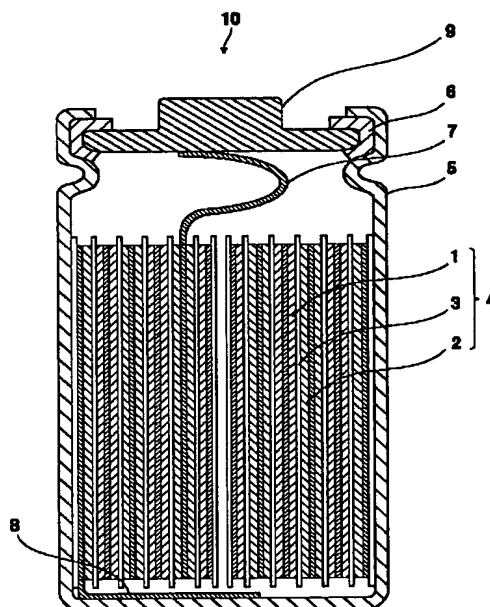
2 負極

10 リチウム二次電池

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 高塚 祐一
東京都中央区日本橋本町二丁目8番7号
新神戸電機株式会社内

(72)発明者 弘中 健介
東京都中央区日本橋本町二丁目8番7号
新神戸電機株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AL08 AM03 AM04
AM05 AM07 BJ02 BJ14 HJ02
HJ19
5H050 AA07 BA17 CA09 CB09 EA09
EA24 FA17 FA19 FA20 HA02
HA19